

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-304449

(43)Date of publication of application : 01.11.1994

(51)Int.Cl.

B01D 53/36

B01D 53/36

B01J 23/64

B01J 23/64

B01J 23/89

(21)Application number : 05-120520

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC

TOYOTA MOTOR CORP

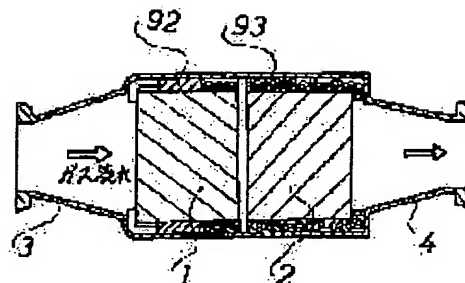
(22)Date of filing : 23.04.1993

(72)Inventor : TSUJI RYUSUKE
SUGIURA MASAHIRO
UENO HIDEAKI
MIZUNO TATSUJI

(54) APPARATUS FOR REMOVING NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an apparatus for removing efficiently nitrogen oxide at low temp.

CONSTITUTION: A catalyst layer 1 consisting of Pt or Pd is provided at the front stage of a flow path of a nitrogen oxide-contg. gas and a catalyst layer 2 consists of a substance of perovskite-type structure of $AB'1-xC'O3$ (wherein A is at least one among La, Sr, Ce, Ba and Ca; B' is at least one among Co, Fe, Ni, Cr, Mn and Mg; C' is at least one of Pt and Pd; (x) is $0.005 \leq x \leq 0.2$) is provided at the rear stage.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-304449

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|----|--------|
| B 0 1 D 53/36 | 1 0 2 B | 9042-4D | | |
| | Z A B | 9042-4D | | |
| B 0 1 J 23/64 | Z A B | 8017-4G | | |
| | 1 0 3 A | 8017-4G | | |
| 23/89 | Z A B A | 8017-4G | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-120520

(22)出願日 平成5年(1993)4月23日

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 辻 龍介

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 杉浦 正治

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

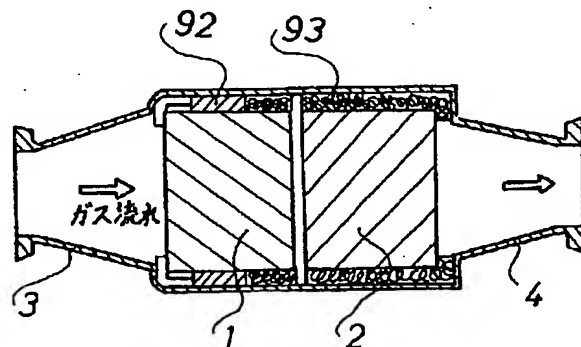
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒素酸化物の除去装置

(57)【要約】

【目的】 低温においても窒素酸化物を効率よく除去する装置を提供する。

【構成】 窒素酸化物を含有するガスの流路の前段にPtまたはPdよりなる触媒層1を設け、後段にAB'、 $A'x C' O_x$ (A: La、Sr、Ce、Ba、Caのうちの少なくとも1種、B': Co、Fe、Ni、Cr、Mn、Mgのうちの少なくとも1種、C': Pt、Pdのうちの少なくとも一方、 $0.005 \leq x \leq 0.2$)で示されるペロブスカイト型構造の物質よりなる触媒層2を設けた装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素酸化物を含有する気体の流路の前段に設けられた白金またはパラジウムのうちの少なくとも一方を有する第1触媒層と、

該第1触媒層の後段に設けられた $AB'_{1-x}C'_xO$ 、
（Aはランタン、ストロンチウム、セリウム、バリウム、カルシウムのうちの少なくとも1種、B'はコバルト、鉄、ニッケル、クロム、マンガン、マグネシウムのうちの少なくとも1種、C'は白金、パラジウムのうちの少なくとも一方、 x は $0.005 \leq x \leq 0.2$ である）で示されるペロブスカイト型構造の物質を有する第2触媒層とよりなることを特徴とする窒素酸化物の除去装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内燃機関や硝酸製造工場等から排出される気体中に含まれる窒素酸化物（ NO_x ）を除去するための装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】内燃機関や硝酸製造工場等から排出される気体中には窒素酸化物が含まれており、大気汚染の原因となっている。この窒素酸化物を除去する方法として、触媒の還元反応を利用する方法がある。

【0003】従来の触媒を利用した窒素酸化物の除去方法としては、（A） β -アルミナにK、Na、Ca、Ba、La、Ce、Pr等を担持した触媒を利用する方法（特開平4-298235号）、（B）マグネタイト（ Fe_3O_4 ）を還元処理して酸素欠陥を生じさせた活性化マグネタイトよりなる触媒を利用する方法（特開平3-242228号）、あるいは（C）白金アルミナ、銀コバルト酸化物、コバルト酸化物、またはバリウム-鉄複合酸化物等の金属酸化物系の触媒を利用して窒素酸化物を分解する方法（「触媒」31、112（1989））がある。

【0004】しかし、上記の触媒を利用した方法では、以下のような問題点がある。

【0005】まず、（A）の方法では、窒素酸化物を還元するための炭化水素やアルコール類等の還元剤を多量に使用する必要がある（窒素酸化物1モルに対して還元剤0.1～2モル必要である）。

【0006】また、（B）の方法では、活性マグネタイトの酸素欠陥部を使用し終わると該活性マグネタイトが失活するため、持続性に欠ける。

【0007】また、（C）の方法では、窒素酸化物の分解には600℃以上の高温を必要とする。

【0008】さらに、上記のような問題のない方法であり、窒素酸化物の除去方法に類似のものとして、2種類の触媒体を連設した燃焼器がある（特開昭62-218728号）。この燃焼器は、燃焼ガスの流路の前段に白金担持の触媒体を配置し、その後段に白金とアルミナと

希土類金属とがペロブスカイト型構造を形成した触媒体を配置したガスタービン燃焼器である。この燃焼器では、燃料と酸化性気体との混合物からなる燃焼ガスの燃焼温度を上記2種類の触媒により引き下げる（2000℃を900～1200℃にする）により窒素酸化物の発生を減少させるものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の燃焼器でも以下のような問題点が残っている。

10 【0010】 NO_x の主成分であるNOのN-O間（2.5重結合）の結合エネルギーが極めて大きいため、この結合を切断するのは容易ではない。気相均一系においてNOを分解する活性化エネルギーは82 kcal/molと大きいため、気相温度を上げる等の手段によりエネルギーを加えないとNO分解は起きない。後段の触媒体では、この分解活性が低く、しかも吸着能力が小さいため、特に500℃以下のような低温における窒素酸化物の除去効率が低い。これは、後段のペロブスカイト型構造の触媒には、アルミナ含有等により格子欠陥の状態や活性種である白金や希土類元素等の結晶構造における間隔等が適正ではないためである。

【0011】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、低温においても窒素酸化物を効率よく除去することができる装置を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の窒素酸化物の除去装置は、窒素酸化物を含有する気体の流路の前段に設けられた白金またはパラジウムのうちの少なくとも一方を有する第1触媒層と、該第1触媒層の後段に設けられた $AB'_{1-x}C'_xO$ 、（Aはランタン、ストロンチウム、セリウム、バリウム、カルシウムのうちの少なくとも1種、B'はコバルト、鉄、ニッケル、クロム、マンガン、マグネシウムのうちの少なくとも1種、C'は白金、パラジウムのうちの少なくとも一方、 x は $0.005 \leq x \leq 0.2$ である）で示されるペロブスカイト型構造の物質を有する第2触媒層とよりなることを特徴とするものである。

【0013】

40 【作用】本発明の装置は、低温においても窒素酸化物を効率よく除去することができる。これは、以下のような作用を呈しているためと推察される。本発明の装置における前段に配置した第1触媒層では、白金またはパラジウムの触媒作用による酸化反応によって、窒素酸化物であるNOが酸化されて NO_2 に変換する。白金またはパラジウムは、その金属表面上の活性点でNOの吸着と活性化、および酸素の吸着と活性化を促進するため上記変換が効率よく行われる。

【0014】上記 NO_2 は、後段の第2触媒層で吸着された後、 N_2 、 O_2 、 N_2O 等に分解されて除去され

る。NOガスのN-O結合エネルギーが大きいためNOの直接分解は起きにくい、前段の第1触媒層でNOより分解しやすいNO₂に変換されるのでNOの除去が促進される。この後段のAB'_{1-x}C'_xO₃で示されるペロブスカイト型構造のC'元素(白金またはパラジウム)は、ペロブスカイト型構造の結晶格子に組み入れられているので、NOからNO₂への転化活性とNO₂の分解活性が大きく、また、格子欠陥(酸素欠陥部)が生成し、NO₂の吸着量が増大する。

【0015】また、AB'_{1-x}C'_xO₃中のA元素およびB'元素は、本質的にNO₂等の吸着性能に優れるアルカリ土類元素、遷移金属、希土類元素等で構成されているので、白金またはパラジウムの上記作用と相乗的にNO₂の吸着や分解が向上する。

【0016】本発明において上記作用を呈する理由はまだ明らかではないが、該1触媒層のみ、または第2触媒層のみでは効果が不十分であることから、第1触媒層の酸化性能と第2触媒層の分解性能との組み合わせ効果が新たに生じたものであり、この作用は、250~400℃のような低温でも活性が低下しない。特に、低温ではNOの直接分解が起こりにくい、本発明では、一度NOをNO₂に変換した後、吸着や分解によって除去するので有効である。

【0017】

【発明の効果】本発明の装置は、低温においても窒素酸化物を効率よく除去することができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明をより具体的に示した具体例を説明する。

【0019】(具体例)本発明の窒素酸化物の除去装置は、図1の例に示すように、窒素酸化物を含む気体の流路の前段に配置された白金またはパラジウムのうちの少なくとも一方よりなる第1触媒層1と、その後段に配置されたペロブスカイト型構造の触媒よりなる第2触媒層2との2種類の触媒層よりなる。図1の例では、窒素酸化物を含む気体を導入するための導入口3と、上記2種類の触媒層により処理した気体を装置外に排出するための排出口4が設けられ、流路の導入口3側に第1触媒層1が配置され、流路の排出口4側に第2触媒層2が配置されている。

【0020】なお、上記第1触媒層と第2触媒層との配置順序を逆にすると、第1触媒層による酸化性能と第2触媒層による分解性能との組み合わせ効果が消失し、低温での活性が生じない。また、第1触媒層または第2触媒層のみ、あるいは第1触媒層の触媒と第2触媒層の触媒との混合体(ペレット形等)では本発明の上記効果は得られない。

【0021】上記前段に配置される第1触媒層の触媒としては、ハニカム形状のコーゼライト等の耐火性無機担体上に白金またはパラジウムのうちの少なくとも一方

を分散担持して触媒としたものが好ましい。

【0022】上記白金またはパラジウムよりなる触媒成分を分散担持する際、該触媒成分をできるだけ高分散化して担持するため、あらかじめアルミナ粉末を耐火無機担体上に担持した後、触媒成分を担持するのが好ましい。このアルミナ粉末は、白金またはパラジウムの吸着点が表面上で均一に分布しているため、白金またはパラジウムの高分散担持の作用を呈する。

【0023】具体的には、アルミナゾル、シリカゾル、ジルコニアゾル等を結合剤として用い、アルミナ粉末をハニカム形状の耐火性無機担体上に被覆し、その後焼成する。結合剤の配合量は、使用状態により異なるが、固形分比で1~10重量%程度がよく、触媒活性を低下させないため必要最低限を選択する。上記焼成後、ジニトロジアンミン白金(またはパラジウム)硝酸溶液等の白金またはパラジウムを含有する溶液を用いて白金またはパラジウムを分散担持する。

【0024】白金またはパラジウムよりなる触媒成分の担持量は、アルミナ粉末に対して0.5~3重量%の範囲が好ましい。3重量%を越えて担持しても触媒成分の粒子が粒子間で凝集を起し、分散性が悪くなる。また、0.5重量%未満では、触媒成分の活性が生かされにくい。

【0025】なお、第1触媒層の触媒は、上記のようにハニカム形状の他、ペレット形状でもよい。ペレット形状とする場合には、アルミナ粉末に上記と同様の方法により白金またはパラジウムよりなる触媒成分を担持した後、加圧成形し、更に破碎等を行い、ペレット形状とする。

【0026】後段に配置される第2触媒層の触媒としては、AB'_{1-x}C'_xO₃(Aはランタン(La)、ストロンチウム(Sr)、セリウム(Ce)、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)のうちの少なくとも1種、B'はコバルト(Co)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)のうちの少なくとも1種、C'は白金(Pt)、パラジウム(Pd)のうちの少なくとも一方、xは0.005≤x≤0.2である)で示されるペロブスカイト型構造の物質とする。

【0027】このペロブスカイト型構造の物質は、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類元素で構成されており、これら元素は、NO₂吸着性に富むものである。また、異種金属イオンを組み合わせるとき、金属イオンの関係からペロブスカイト型構造はゆがんだ形になり、格子欠陥等が発生してNO₂の吸着性や分解活性が発生する。ペロブスカイト型構造は、熱的に安定であり、耐熱性がある。

【0028】AB'_{1-x}C'_xO₃で示されるペロブスカイト型構造の複合酸化物は、図2に示すような理想格子として単立方格子の構造(AB'O₃)の結晶格子

B' サイトにC' 元素を組み入れたものである。B' とC' は6個のOに囲まれ、6配位をとる。Aは12個のOに囲まれ、12配位をとる。従って、理想格子とするには、B' とC' は6配位が保てるような原子価を持つと同時にB' とC' のイオン半径ができるだけ近似していることが必要である。B' とC' のイオン半径が異なる程度に応じて結晶格子が歪んだ形になる。更にB' に対してイオン半径の異なるC' の量が増加するにつれて結晶形の歪みが大きくなる。B' とC' のイオン半径の関係によって一義的に決まらないが、上記分子式中のxの値が0.2より大きくなると、歪みが大きくなり、C' が結晶格子中に入らなくなる。一方、xの値が0.005未満でもC' は十分に結晶格子中に入るが、量が少ないため実用上の触媒等の活性種としての効果を発揮しない。

【0029】また、 $AB'_{1-x}C'_xO$ 、中のC' 元素(Pt、Pd)は、その90%以上が結晶格子中に存在するものがよい。これは、該C' 元素(Pt、Pd)の大部分が粒子として微細化(約2Å)し、触媒等の活性種として分散度が向上し、NO₂の吸着や分解作用が一層効果的となるためである。

【0030】また、 $AB'_{1-x}C'_xO$ 、のペロブスカイト構造において、B'、C' はそれぞれ異なるイオンサイズの格子中にあるため、その組み合わせによってはペロブスカイト構造が適度に歪んでいる。また、B'、C' との原子価が異なる場合、電子補償効果等によって活性が向上する利点がある。これらの場合、ペロブスカイト構造は適度な構造の歪みと格子欠陥を有し、該格子欠陥部等がNO₂の吸着と分解を促進させる。

【0031】このペロブスカイト型構造の物質よりなる触媒は、どのような形状でもよく、例えば、図3および図4に示すような多数のセル24を有するハニカム形状のコーゼライト等の耐火性無機担体22上に該ペロブスカイト型構造の物質21を分散担持したハニカム形状のもの2(更に図4のように、担体22とペロブスカイト型構造の物質21との間にアルミナコート層23を設けてもよい)、あるいはペロブスカイト型構造の物質の粉末をベレット形状に成形したもの等が挙げられる。

【0032】ペロブスカイト型構造の物質をハニカム形状の担体に担持した形態では、該ペロブスカイト型構造の物質の望ましい担持量は、ハニカム形状の担体11容量中に1.0~300g担持するのがよい。この場合、PtまたはPd量がハニカム形状の担体11容量中に0.5~3g担持される。PtまたはPd組成の多いペロブスカイト型構造の物質の場合は担持量を少なくするとよい。

【0033】第2触媒層の形成方法としては、ペロブスカイト型構造の物質よりなる触媒を調製し、その後触媒層を形成する方法がある。また、本発明者らが開発した触媒の製造方法もある(特願平4-275019号)。

【0034】この方法について詳細に説明する。

【0035】上記のペロブスカイト型構造の複合酸化物を構成する金属元素の塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製し(第1工程)、該水溶液を乾燥して上記金属元素のクエン酸錯体を形成し(第2工程)、該クエン酸錯体を真空中または不活性ガス中350℃以上で加熱・仮焼成し(第3工程)、その後酸化雰囲気中で焼成する(第4工程)。

【0036】第1工程において、金属元素の塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製する。

【0037】第1工程における金属元素の塩としては、硝酸塩または酢酸塩がよい。これは、第3工程の仮焼成で金属元素以外の残存物を分解できるためである。例えば、塩酸塩の場合、塩素が残存して触媒活性や吸着活性等の特性に影響を与える。

【0038】例えば、ペロブスカイト型構造の複合酸化物($AB'_{1-x}C'_xO$)のA元素の硝酸塩としては、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 等が挙げられ、また、A元素の酢酸塩としては、 $La(CH_3COO)_3 \cdot 3/2H_2O$ 、 $Sr(CH_3COO)_2 \cdot 1/2H_2O$ 、 $Ce(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ 、 $Ba(CH_3COO)_2$ 、 $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 等が挙げられる。B' 元素の硝酸塩としては、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 等が挙げられる。また、B' 元素の酢酸塩としては、 $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 等が挙げられる。C' 元素の硝酸塩としては、ジニトロジアンミン白金硝酸塩、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸塩等が挙げられる。また、Pt(NH₃)₄(OH)₂も上記ジニトロジアンミン白金硝酸塩の代用として使用することができる。

【0039】これら金属元素の塩は上記式 $AB'_{1-x}C'_xO$ の組成となるような配合割合とする。

【0040】クエン酸の配合量としては、形成するペロブスカイト型構造の複合酸化物1モルに対して2~2.4モルの範囲とするのがよい。該配合量が2モル未満では錯体形成が困難となる場合があり、2.4モルを超えると錯体形成は十分であるが、金属元素の均一混合が困難となる場合がある。

【0041】金属元素の塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製する方法としては、例えば、金属元素の塩をイオン交換水に溶解し、また、別のイオン交換水にクエン酸を溶解し、この両者を混合する方法がある。

【0042】第2工程では、上記水溶液を乾燥することにより金属元素のクエン酸錯体を形成する。

【0043】第2工程における乾燥条件としては、クエン酸錯体が分解しない温度範囲ですみやかに水分を除去する条件(例えば、室温~150℃、2~12時間)が適する。

【0044】第3工程では、上記金属元素のクエン酸錯体を真空中または不活性ガス中350℃以上で加熱して仮焼成する。

【0045】この仮焼成の雰囲気は酸化雰囲気では、クエン酸錯体からのクエン酸および金属元素の塩からの残存物（有機物、硝酸根等）の分解が促進されない。そのため、真空中でも不活性ガス中とする。なお、真空の方が不活性ガスよりも上記分解が促進されるので好ましい。

【0046】加熱温度が350℃未満では、クエン酸および出発原料である金属元素の塩からの残存物（有機物、硝酸根等）が加熱分解できず残存してしまう。また、加熱温度の上限は500℃とするのがよい。500℃を越えても差し支えないが、仮焼成としては500℃までで十分であり、それ以上はエネルギーのムダや仮焼成用装置の損傷が生じるので好ましくない。

【0047】なお、加熱する際、80℃からゆっくり昇温するのがよい。これは、130℃付近からクエン酸および金属元素の塩からの残存物が分解しはじめ、この範囲の温度を時間をかけることにより該分解が促進するためである。350℃以上では約2〜3時間ほど保持するのがよい。

【0048】この工程により仮焼成体を形成する。

【0049】第4工程では、上記仮焼成体を焼成する。

【0050】焼成方法としては、どのような方法でもよいが、酸化物を形成するため大気中のような酸素が存在する酸化雰囲気とする。

【0051】また、焼成温度としては、700〜950℃の範囲が好ましい。700℃未満の温度においてはペロブスカイト型構造の結晶が成長しにくい。また、950℃を越える温度では、結晶成長が進み過ぎるため、適度な格子欠陥を有して格子内に存在していた貴金属が結晶格子外へ出てしまったり、比表面積が低下して活性が低下するおそれがある。

【0052】また、焼成時間は、1時間程度でも焼成体を得られるが、長時間ほど結晶化率の高い複合酸化物が得られるため、2〜5時間が好ましい。

【0053】ペロブスカイト型構造の複合酸化物は、コーゼライト等の耐火性無機担体上に分散担持してハニカム構造の触媒層とするのが好ましい。この分散担持する際、ペロブスカイト型構造の触媒をできるだけ高分散化して担持するため、分散媒体としてPVA（ポリビニールアルコール）やカーボンブラック等を使用するのがよい。また、分散剤や結合剤として、アルミナゾル、シリカゾル、ジルコニアゾル等が使用できる。その使用量としては、目的、使用状態で異なるが、固形分比で3〜15重量%程度がよく、触媒活性を低下させないため必要最小限を選択する。

【0054】また、ペロブスカイト型構造の触媒のみからなるペレット状のものを作成する場合には、ペロブス

カイト型構造の触媒の粉末を、加圧成形機等を用いてペレット形状とした後、流通管内に充填して触媒層とする。

【0055】前段の第1触媒層と後段の第2触媒層とは、直接に連結するのが好ましい。また、前段を通過したガス成分が変化しない範囲で後段との間に管を配置してもよい。第1触媒層と第2触媒層との組み合わせたものが複数組連結された場合にはNO_xの除去効果がさらに向上する。

【0056】また、第1触媒層と第2触媒層との触媒の割合について特に限定はない。NO_x中のNO成分の量または全NO_x量に応じて第1触媒層または第2触媒層の触媒量を選択すればよい。

【0057】窒素酸化物を含有する気体を装置内に導入する導入口および処理した気体を排出する排出口は、形状的に特に限定されない。負圧がかからない形状であればよい。

【0058】また、本発明では、図1に示すように、触媒層の周囲にリテーナ91、シール材92、ワイヤーネット93を設けてもよい。

【0059】本発明の装置は、特に酸素過剰下の還元剤の乏しい状態や500℃以下の低温でも高効率で窒素酸化物を除去できるため、ディーゼルエンジンやガソリンエンジン等の内燃機関から排出される排ガス、あるいは硝酸製造工場からの排ガス中の窒素酸化物の除去装置等として利用できる。

【0060】内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物を除去する場合には、本発明の装置を排気管の途中に配置する。また、パティキュレートフィルターを併用する場合には、本発明の装置の上流側に配置し、また、酸化触媒を併用する場合には、本発明の装置の下流側に配置するとよい。

【0061】以下、本発明の実施例を説明する。

【0062】（実施例）

【第1触媒の調製】グレース社製γ-アルミナ粉末100gをビーカーに入れ、イオン交換水300mlを加えてかき混ぜた。この溶液に、白金含有量4.47重量%のジニトロジアンミン白金硝酸溶液37.29gを加え、よくかき混ぜた。

【0063】この懸濁液をひきつづきかき混ぜながら電気ヒータで加熱し、水分を蒸発させ、白金粒子を均一にアルミナ粉末の表面に分散担持させた。ひきつづき該白金担持アルミナ粉末をつばに移し、大気中400℃で1時間加熱して白金担持アルミナ粉末に残留した硝酸根を分解除去することにより灰色の白金担持アルミナ触媒粉末を得た。該触媒粉末の白金含有量はγ-アルミナ粉末120gに対して白金2gであった。

【0064】【第2触媒の調製】硝酸ランタン21.67g（0.05モル）をイオン交換水50mlに溶解した。また、酢酸コバルト11.56g（0.045モ

ル)をイオン交換水50mlに溶解した。また、ジニトロジアンミン白金硝酸21.35g(0.005モル)をイオン交換水30mlに溶解した。また、クエン酸25.22g(0.12モル)をイオン交換水120mlに溶解した。これら4種類の水溶液を混合し、約250mlの混合溶液を作製した。

【0065】この混合水溶液をエバポレータで減圧しながら80℃の湯浴中で約4時間かけて蒸発乾固させ、クエン酸錯体を作製した。

【0066】このクエン酸錯体を真空ポンプで減圧(10⁻²torr以下)しながらマントルヒータにより80℃から400℃まで温度が急激に上昇しないようにゆっくり昇温した。なお、130℃付近から酢酸とクエン酸とが分解しはじめた。250~400℃で硝酸根が分解し黄色のガスが発生するので、この発生ガスがなくなることを確認してこの熱処理を完了した(約3時間)。これにより有機物および硝酸根を除去した仮焼成体を作製した。

【0067】この仮焼成体を粉末にした後、るつぼに入れて空気雰囲気中で750℃の温度で3時間焼成した。

【0068】これにより、LaCo_{0.9}, Pt_{0.1}O₃で示される組成のペロブスカイト型構造複合酸化物を製造した。

【0069】また、上記と同様にして、LaFe_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、Sr_{0.9}, Ba_{0.1}Co_{0.9}, Pd_{0.1}O₃、La_{0.9}, Sr_{0.1}Cr_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、LaNi_{0.9}, Pt_{0.1}O₃で示される組成のペロブスカイト型構造複合酸化物も製造した。

【0070】〔窒素酸化物除去装置の作製〕上記第1触媒、第2触媒いずれの場合も、焼成体の粉末を錠剤成形機で加圧して厚さ約1mmの板状にした後、破碎して粒径1~2mmのペレット状にした。このペレット状の第1触媒10cc(約4g)を内燃機関から排出される排ガスを処理するための流通式固定床の前段に配置し、さらにペレット状の第2触媒10cc(約13g)を流通式固定床の後段に配置した。これにより、図5に示すように、流通式固定床5の先端に設けられ、排ガスを導入するための導入口3と、排ガスの流路の前段部に設けられた第1触媒層1と、その後段部に設けられた第2触媒層2と、流通式固定床5の先端に設けられ、上記2種類の触媒層により処理された排ガスを排出するための排出口4とよりなる窒素酸化物除去装置を作製した。この装置は、導入口3と第1触媒層1との間、および第2触媒層2と排出口4との間に充填触媒が外部に流出しないようにルーバー6が設けられており、導入した排ガスを触媒と接触させ浄化した後、排出するようになっている。流通式固定床5の外周には、ガラスウールよりなる断熱材7が設けられている。また、第1触媒層1、および第2触媒層2には、触媒を充填または取り出すための充填

口8が設けられている。

【0071】〔装置の評価〕上記の装置を用いて、以下のようにNO_xの浄化性能評価試験を行った。

【0072】渦流式ディーゼルエンジン(2.451)の排ガス管に上記装置を、排ガスが導入口3より導入するように配置した。このエンジンを国内10モード試験条件で稼働させて実排ガスを発生させた。空間速度96000/時間で上記実排ガスを装置中に導入し、装置の排出口4におけるNO_x濃度を自動車排ガス分析計

(株)堀場製作所製)で測定した。本装置を使用しない場合のNO_x濃度を基準としてNO_x浄化率を算出した。

【0073】なお、本実施例では、第2触媒の種類を変化させた5種類の形態(実施例1~5)で実施した。

【0074】(比較例1)第1触媒層と第2触媒層との逆設置

第2触媒のペレット10cc(約13g)を流通式固定床5の前段部(排ガス流路の前段)に配置し、第1触媒のペレット10cc(約4g)を流通式固定床5の後段部(排ガス流路の後段)に配置し、その他は上記実施例と同様にした装置を作製し、上記実施例と同様にしてNO_xの浄化性能評価試験を行った。

【0075】(比較例2)第1触媒層の単独設置

第1触媒のペレット20cc(約8g)を流通式固定床5の前段部(排ガス流路の前段)に配置し、流通式固定床5の後段部(排ガス流路の後段)には触媒を配置せず、その他は上記実施例と同様にした装置を作製し、上記実施例と同様にしてNO_xの浄化性能評価試験を行った。

【0076】(比較例3)第2触媒層の単独設置

第2触媒のペレット20cc(約26g)を流通式固定床5の後段部(排ガス流路の後段)に配置し、流通式固定床5の前段部(排ガス流路の前段)には触媒を配置せず、その他は上記実施例と同様にした装置を作製し、上記実施例と同様にしてNO_xの浄化性能評価試験を行った。

【0077】(比較例4)第1触媒と第2触媒との混合体

第1触媒のペレット10cc(約4g)と第2触媒のペレット10cc(約13g)とをよく混合した後、流通式固定床5の前段部(排ガス流路の前段)に配置し、流通式固定床5の後段部(排ガス流路の後段)には触媒を配置せず、その他は上記実施例と同様にした装置を作製し、上記実施例と同様にしてNO_xの浄化性能評価試験を行った。

【0078】上記本実施例および比較例におけるNO_xの浄化性能評価試験の結果を表1に示す。

【0079】

〔表1〕

| | | 前段触媒 (上流側) | 後段触媒 (下流側) | NO _x 浄化率 (%) |
|-------------|---|---|--|-------------------------------|
| 実 施 例 | 1 | Pt(2g)/ γ -Al ₂ O ₃ (120g) | LaCo _{0.9} Pt _{0.1} O ₃ | 51 |
| | 2 | " | LaFe _{0.9} Pt _{0.1} O ₃ | 59 |
| | 3 | " | LaNi _{0.98} Pt _{0.02} O ₃ | 40 |
| | 4 | " | La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.95} Pt _{0.05} O ₃ | 45 |
| | 5 | " | Sr _{0.9} Ba _{0.1} Co _{0.85} Pd _{0.15} O ₃ | 42 |
| 比 較 例 | 1 | LaCo _{0.9} Pt _{0.1} O ₃ | Pt(2g)/ γ -Al ₂ O ₃ (120g) | 16 |
| | 2 | Pt(2g)/ γ -Al ₂ O ₃ (120g) | Pt(2g)/ γ -Al ₂ O ₃ (120g) | 13 |
| | 3 | LaCo _{0.9} Pt _{0.1} O ₃ | LaCo _{0.9} Pt _{0.1} O ₃ | 11 |
| | 4 | ペレット混合 | ペレット混合 | 12 |

【0080】表1より明らかなように、本実施例（実施例1～5）の装置の方が比較例（比較例1～4）のものよりNO_xの浄化性能に優れていることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の窒素酸化物除去装置の一例を示す断面図

【図2】ペロブスカイト構造の結晶格子を示す概念図

【図3】本発明の窒素酸化物除去装置の一例における触媒層を示す斜視図

【図4】本発明の窒素酸化物除去装置の一例における触媒層を示す断面図

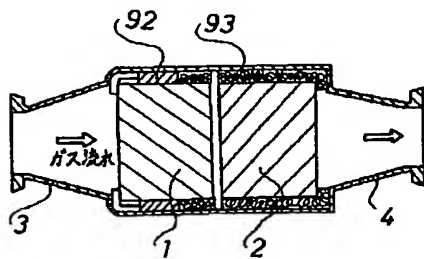
* 媒層を示す断面図

【図5】本発明の実施例における窒素酸化物除去装置を示す断面図

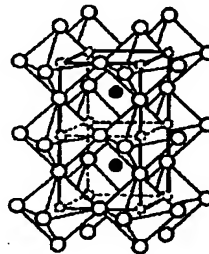
【符号の説明】

- 1 第1触媒層
- 2 第2触媒層
- 3 導入口
- 4 排出口
- 5 流通式固定床

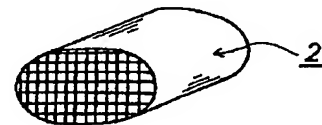
【図1】



【図2】

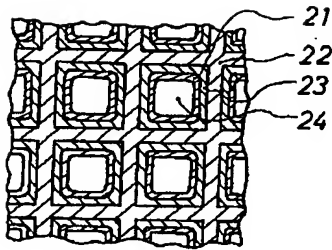


【図3】

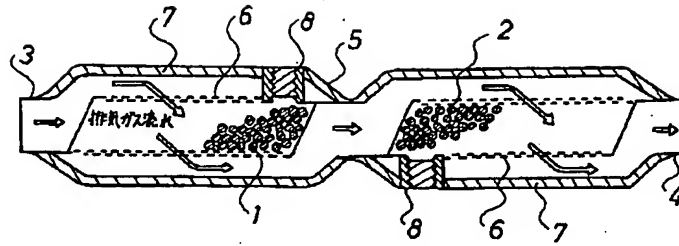


● A元素 ○ B'元素 ○ O

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 植野 秀章
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 水野 達司
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.